



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102388010 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201080015293. 0

C07C 29/80(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 31

C07C 31/20(2006. 01)

C07D 315/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

09157503. 5 2009. 04. 07 EP

(56) 对比文件

CN 1211969 A, 1999. 03. 24,

US 3933930 A, 1976. 01. 20,

WO 2008/152001 A1, 2008. 12. 18,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/054285 2010. 03. 31

审查员 靳贝贝

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/115798 DE 2010. 10. 14

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·平科斯 D·布罗伊宁格尔

G-D·特贝恩

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 29/149(2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

生产 1,6- 己二醇和己内酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由用氧气或含氧气体将环己烷催化氧化成环己酮 / 环己醇的副产物并水萃取反应混合物而得到的羧酸混合物制备 1,6- 己二醇和己内酯的方法, 它们优选具有至少 99. 5% 的纯度, 尤其基本不含 1,4- 环己二醇, 该方法包括氢化该羧酸混合物、酯化并将子流氢化成己二醇以及环化 6- 羟基己酸酯, 其中在该酯化混合物的分馏过程中或最后由己内酯除去 1,4- 环己二醇。

1. 一种通过酯化并将子流氢化成 1,6-己二醇以及将 6-羟基己酸酯环化成 ϵ -己内酯而由一种羧酸混合物制备 1,6-己二醇和 ϵ -己内酯的方法,所述羧酸混合物包含己二酸、6-羟基己酸、6-氧代己酸、4-羟基环己酮、甲酸以及基于己二酸和羟基己酸的总和为 0.5-5 重量%的 1,4-环己二醇并且通过水萃取反应混合物作为用氧气或含氧气体将环己烷催化氧化成环己酮/环己醇的副产物得到,该方法包括:

a) 在 50-200°C 的氢化温度和 5-35 绝对巴的反应压力下仅将含水羧酸混合物中存在的醛和酮催化氢化成对应的醇并降解超过 50 重量%的所述混合物中所存在的甲酸,

b) 使所述含水反应混合物中存在的单羧酸和二羧酸在脱水之后与低分子量醇反应而得到对应的羧酸酯,

c) 在第一蒸馏工段中由所得酯化混合物中除去过量醇和低沸物,

d) 在第二蒸馏工段中将底部产物分离成贫含 1,4-环己二醇的酯馏分和包含 1,4-环己二醇的馏分,

e) 在第三蒸馏工段中由所述酯馏分至少部分除去主要包含 6-羟基己酸酯的料流,

f) 催化氢化来自 (e) 的至少部分除去 6-羟基己酸酯的酯馏分,并以本身已知的方式通过蒸馏氢化产物而获得 1,6-己二醇,和

g) 在减压下将主要包含 6-羟基己酸酯的料流加热至大于 200°C 的温度,从而使 6-羟基己酸酯环化成 ϵ -己内酯,并通过蒸馏从环化产物获得纯 ϵ -己内酯;

其中所述低分子量醇具有 1-10 个碳原子。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 a) 中用于氢化的催化剂包含至少一种选自钌、镍、钴、铑和铜的金属,其呈金属形式或作为其化合物。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 a) 中用于氢化的催化剂包含负载在二氧化钛或活性炭成型体上的钌、钴或镍。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中在步骤 a) 中用于氢化的催化剂具有的金属含量基于由催化活性金属和载体构成的催化剂总重量为 0.01-10 重量%且 BET 表面积根据 DIN 66 131 测量为 5-500m²/g。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中在步骤 a) 中用于氢化的催化剂包含钌。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中步骤 a) 的氢化在 70-180°C 的温度下进行。

7. 根据权利要求 5 的方法,其中步骤 a) 的氢化在 90-160°C 的温度下进行。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述酯化用具有 1-3 个碳原子的醇进行。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中所述酯化用具有 4-10 个碳原子的醇进行。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中所述酯化用甲醇进行且在蒸馏工段 (d) 中在塔顶得到基本不含 1,4-环己二醇的羧酸甲酯馏分,底部馏分包含高沸物和 1,4-环己二醇,并将羧酸甲酯馏分转移到第三蒸馏工段 (e) 中。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中所述酯化用正-或异丁醇进行且在蒸馏工段 (d) 中将 1,4-环己二醇经由顶部与低沸物一起除去,羧酸丁酯作为侧流或包含它们的底部料流得到并转移到第三蒸馏工段 (e) 中。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中所述蒸馏工段 (c) 和 (d) 在单一塔中进行。

13. 根据权利要求 10 的方法,其中在用甲醇酯化的情况下在上部侧流中取出基本包含二羧酸甲酯的馏分,作为下部侧流取出基本为 6-羟基己酸甲酯的馏分并且作为底部产物

取出包含 1,4-环己二醇的馏分。

14. 根据权利要求 12 的方法,其中在用正-或异丁醇酯化的情况下在上部侧流中取出基本包含 6-羟基己酸丁酯的馏分,作为下部侧流中取出基本包含二羧酸丁酯的馏分并且作为顶部产物取出包含 1,4-环己二醇的馏分。

生产 1,6- 己二醇和己内酯的方法

[0001] 本发明涉及一种由作为用氧气或含氧气体将环己烷催化氧化成环己酮 / 环己醇的副产物并通过水萃取反应混合物而得到的羧酸混合物制备 1,6- 己二醇和己内酯的方法,它们优选具有至少 99.5% 的纯度,尤其基本不含 1,4- 环己二醇,该方法包括氢化该羧酸混合物、酯化并将子流氢化成己二醇以及环化 6- 羟基己酸酯,其中在该酯化混合物的分馏过程中或最后由己内酯除去 1,4- 环己二醇。

[0002] 1,6- 己二醇为主要用于聚酯和聚氨酯领域中的所需单体单元。己内酯或通过由其加聚制备的聚己内酯用于制备聚氨酯。

[0003] 在将环己烷催化氧化成环己醇和环己酮中以副产物出现的羧酸水溶液 (参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 1987, 第 A8 卷, 第 49 页) 在下文称为二羧酸溶液 (DCS), 其通常包含 (以无水计算, 重量 %) 10-40% 己二酸, 10-40% 6- 羟基己酸, 1-10% 戊二酸, 1-10% 5- 羟基戊酸, 1-5% 1,2- 环己二醇, 1-5% 1,4- 环己二醇, 2-10% 甲酸, 0.5-5% 4- 羟基环己酮, 0.5-10% 6- 氧代己酸以及多种其他单羧酸和二羧酸、酯、氧代和氧杂化合物, 它们各自的含量通常不超过 5%。实例包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、4- 羟基丁酸和 2- 或 3- 羟基己二酸。

[0004] DE 2321101 和 DE 1235879 公开了在 120-300℃ 的温度和 50-700 巴的压力下在主要包含钴的催化剂存在下氢化这些含水二羧酸溶液而得到 1,6- 己二醇作为主产物。氢化输出物优选通过蒸馏后处理。甚至使用极高的蒸馏复杂程度也仅可不完全地由 1,6- 己二醇除去在氢化中未变化的 1,4- 环己二醇,若能除去的话,从而在 1,6- 己二醇中再次以通常为 2-5 重量 % 的含量发现最初存在于 DCS 中的 1,4- 环己二醇。

[0005] 为了消除该问题,已知某些解决方案:

[0006] US 3933930 描述了通过催化预氢化该混合物而将己二酸和 6- 羟基己酸的水溶液中的 1,4- 环己二醇转化成环己醇、环己烷和 / 或环己烯。该方法要求使用两种不同的氢化催化剂,一种用于预氢化且一种用于实际羧酸氢化,并且因此昂贵且不便。

[0007] 根据 DE-A 2060548,通过结晶获得非常纯的 1,6- 己二醇。该方法也非常昂贵且不便,并且也具有显著的收率损失。

[0008] 获得高纯度 1,6- 己二醇的另一方式在于氢化纯己二酸或纯己二酸酯而不是 DCS,如 K. Weissemel, H. J. Arpe 在 Industrielle Organische Chemie [工业有机化学], VCH-Verlagsgemeinschaft Weinheim, 第 4 版, 第 263 页, 1994 所述。然而,纯己二酸与 DCS 相比非常昂贵。此外,在环己烷氧化中得到的羧酸混合物为废弃物,其尤其因环境原因而应送去材料利用。己内酯也不能以简单方式由己二酸获得。

[0009] 己内酯在工业规模上主要基于环己酮通过 Baeyer-Villiger 氧化制备。在该方法中使用或经历爆炸性过氧化物。

[0010] 由 DCS 制备己内酯例如也已描述于 DE 1618143 中。在该方法中,使脱水的 DCS 以热方式与磷酸反应并分馏二羧酸、己内酯和多种其他组分的混合物。在某些情况下,底部馏分以固体和微溶性形式得到。然而,甚至在进一步蒸馏后处理之后己内酯仅具有 98% 的纯度。

[0011] 此外,DE-A 2013525 和 EP-A 349861 描述了 6-羟基己酸或其酯向己内酯的转化。

[0012] DE-A 19607954 已经描述了一种由上述含水羧酸混合物获得 1,6-己二醇和己内酯的方法。然而,本身很好的该方法仍具有一些缺点。例如,不是所有存在于 DCS 中的线性 C6 组分都被用于制备 1,6-己二醇或己内酯。例如,存在的 6-氧代己酸在该方法中损失且也由于形成高沸物而降低制备 1,6-己二醇和任选己内酯所需中间酯的蒸馏收率。此外,1,6-己二醇并非完全不含不希望的 1,4-环己二醇,因为它们本身在该方法中被有效除去,但作为 4-羟基环己酮进入氢化中并在其中又产生 1,4-环己二醇,后者很难从 1,6-己二醇中除去。此外,在 1,6-己二醇中可检测到 6-氧代己酸的转化产物,例如 6,6-二甲氧基己-1-醇和 6-甲氧基己-1-醇。这些一元醇通常在二醇的聚合物应用中非常麻烦,因为它们能在链形成过程中封闭一端。另一缺点是 DCS 中存在的甲酸在酯化工段之前的水除去中引起腐蚀问题,从而必须使用高级且昂贵的材料。

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种制备 1,6-己二醇和己内酯的方法,该方法甚至在由高度复杂的二羧酸溶液开始时也能使得其中存在的线性 C6 羧酸尽可能完全转化而制备非常纯的 1,6-己二醇和非常纯的己内酯,并且因此使得可以获得与由纯己二酸开始的制备方法所已知的相同或更高纯度的产物,而不要求额外和昂贵的提纯步骤和 / 或材料。

[0014] 该目的通过一种通过酯化并将子流氢化成己二醇以及将 6-羟基己酸酯环化成己内酯而由羧酸混合物制备 1,6-己二醇和 ϵ -己内酯的方法实现,该羧酸混合物包含己二酸、6-羟基己酸、6-氧代己酸、4-羟基环己酮、甲酸以及基于己二酸和羟基己酸的总和为 0.5-5 重量%的 1,4-环己二醇并且通过水萃取反应混合物作为用氧气或含氧气体将环己烷催化氧化成环己酮 / 环己醇的副产物得到,该方法包括:

[0015] a) 仅将含水羧酸混合物中存在的醛和酮催化氢化成对应的醇并将存在的任意 C-C 双键氢化成对应的饱和化合物以及降解超过 50 重量%的该混合物中所存在的甲酸,

[0016] b) 使该含水反应混合物中存在的单羧酸和二羧酸在脱水之后与低分子量醇反应而得到对应的羧酸酯,

[0017] c) 在第一蒸馏工段中由所得酯化混合物中除去过量醇和低沸物,

[0018] d) 在第二蒸馏工段中将底部产物分离成贫 1,4-环己二醇的酯馏分和包含 1,4-环己二醇的馏分,

[0019] e) 在第三蒸馏工段中由该酯馏分至少部分除去主要包含 6-羟基己酸酯的料流,

[0020] f) 催化氢化来自 (e) 的至少部分除去 6-羟基己酸酯的酯馏分,并以本身已知的方式通过蒸馏氢化产物而获得 1,6-己二醇,和

[0021] g) 在减压下将主要包含 6-羟基己酸酯的料流加热至大于 200°C 的温度,从而使 6-羟基己酸酯环化成己内酯,并通过蒸馏从环化产物获得纯 ϵ -己内酯。

[0022] DCS 的氢化非常复杂,因为存在许多可能干扰实际氢化或者同样被氢化的化合物,它们可能使随后的后处理复杂化。重要且惊人的是步骤 a) 中醛的氢化的选择性使得 DCS 中存在的 C6-羟基羧酸在该步骤中并未转化成 1,6-己二醇。在这种情况下,形成的 1,6-己二醇随后与 1,4-环己二醇一起在本发明方法的步骤 d) 中除去,由此降低了 1,6-己二醇的收率。此外,惊人的是尽管腐蚀性介质,所用催化剂仍具有长寿命,并且可以在该方法中将高沸物的形成降低到使得 1,6-己二醇和己内酯的收率显著改善且可以显著改善 1,6-己二醇纯度的程度。此外,不可预见的是甲酸至少降解 50%,因此下游工段较少受腐蚀影响。

[0023] 酯化可以在不加入催化剂下进行,但优选在催化剂作用下进行。有用的低分子量醇通常是具有 1-10 个碳原子的那些,尤其是具有 1-8 个碳原子的链烷醇。二醇如丁二醇或戊二醇原则上也是有用的。若要得到己内酯,则比己内酯具有更高沸点的醇也是有用的,例如 1,6-己二醇、十八烷醇或三羟甲基丙烷。

[0024] 工业上优选用于酯化的醇是正丁醇或异丁醇,尤其是甲醇。

[0025] 在用甲醇酯化的情况下,该程序是在蒸馏工段(d)中在塔顶得到不含 1,4-环己二醇的羧酸甲酯馏分,以及包含高沸物和 1,4-环己二醇的底部馏分,并在氢化工段(f)中催化氢化羧酸甲酯馏分。

[0026] 在本发明方法中,术语如“经由顶部”或“经由底部”各自分别是指在蒸馏单元如塔的进料以上和以下取出。

[0027] 如图 1 和图 2 所示,将二羧酸溶液(DCS)氢化,脱水,然后与 C_1 - C_3 醇,优选甲醇一起供入在其中酯化羧酸的酯化反应器 R_1 中。然后将得到的酯化混合物送入塔 K_1 中,在其中经由顶部蒸出过量醇(ROH)、水和低沸物(LB),并将酯混合物(EM)作为底部料流取出并供入塔 K_2 中。在该塔中将 EM 分馏成已经主要除去 1,4-环己二醇(最大为 5 重量%,优选小于 1 重量%的存在于进料中的 1,4-环己二醇)的酯馏分(EF)和由高沸物(HB)以及顺式-和反式-1,4-环己二醇(1,4-CHDO)构成的底部馏分。然后将该酯馏分氢化成 1,6-己二醇和酯化醇,并通过在 K_4 中蒸馏而提纯,或者若要得到己内酯,则送入另一分馏塔 K_3 中,在其中将酯馏分分离成主要包含(> 50 重量%)己二酸二酯(ADE),优选己二酸二甲酯的顶部产物,以及包含至少 90 重量% 6-羟基己酸酯(HCE),优选 6-羟基己酸甲酯的底部产物。然后在催化氢化 R_2 中将主要包含己二酸二酯的馏分氢化成 1,6-己二醇,后者通过在塔 K_4 中蒸馏而提纯。

[0028] 如图 2 所述,在反应器 R_3 中使 6-羟基己酸酯馏分在大于 100 °C,通常为 150-350 °C,优选 200-300 °C 下在减压,例如 900-10 毫巴,优选 300-20 毫巴下进行热处理;这导致酯环化而形成 ϵ -己内酯,后者通过在塔 K_5 中蒸馏而提纯。

[0029] 如图 3 所述,为了提高有价值的 C6 产物的总收率,可以额外使在塔 2 中获得的高沸物混合物再次与酯化醇 ROH(R_4) 反应,然后在另一塔 K_6 中除去过量醇 ROH,并在塔 K_7 中分离成包含 1,4-环己二醇的高沸物和另一酯混合物 EF'。该 EF' 例如可以与酯混合物 EM 一起送回塔 K_2 中。

[0030] 下面参考图 1-3 详细解释本发明方法。

[0031] 工艺步骤被分解成多个工段,其中工段 1、2、3、4、5、6、7 和 8 以及 12、13、14 和 15 对该方法是必要的,而且工段 4 和 5 以及工段 7 和 8 也可以组合。工段 9、10 和 11 是任选的,但对提高该方法的经济活力是可行的。

[0032] 对于在本发明方法的步骤 a) 中 DCS 的催化氢化(工段 1),使用包含至少一种周期表第 7-12 族金属,例如钌、钨、铂、镍、钴、铁、铈、铈、铜、钨和锌的催化剂。

[0033] 优选金属钌、镍、钴、铈和铜。这些金属此时可以以金属或其化合物如氧化物和硫化物形式使用。

[0034] 进一步优选至少两种周期表第 7-12 族金属的混合物或合金。实例包括钨 / 铈、钨 / 铈和钨 / 铜。

[0035] 额外非常合适的是已知为未负载催化剂的那些,它们不包含载体且由金属、金属

氧化物或其混合物构成。优选未负载的铁催化剂,尤其是未负载的钴催化剂。

[0036] 金属或金属化合物可以在没有载体下使用。然而,它们优选施加于载体如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 HfO_2 、碳、沸石或其混合物上。这些负载催化剂可以以宽范围的不同成品形式如挤出物、片剂或环使用。

[0037] 铜、镍和钴优选可以以阮内镍、阮内铜或阮内钴形式使用。阮内催化剂还可以以所有已知成品形式如片剂、挤出物或颗粒使用。合适的阮内铜催化剂例如为 WO-A 99/03801 中所述的阮内铜块。

[0038] 还特别适合 DCS 氢化的是包含负载在二氧化钛成型体上的钨的催化剂,其中二氧化钛成型体通过在成型为成型体之前或之后用 0.1-30 重量%的二氧化钛可微溶于其中的酸处理二氧化钛而得到。

[0039] 催化活性钨通过本身已知的方法施用,优选施用于作为载体材料的预制 TiO_2 上。

[0040] 优选适用于含钨催化剂中的二氧化钛载体可以根据 DE-A 19738464 通过在成型为成型体之前或之后用基于二氧化钛为 0.1-30 重量%的二氧化钛可微溶于其中的酸处理二氧化钛而得到。优选使用锐钛矿多晶型的二氧化钛。合适的这类酸例如为甲酸、磷酸、硝酸、乙酸或硬脂酸。

[0041] 活性钨组分可以在一个或多个浸渍工段中以钨盐溶液形式施加于如此得到的二氧化钛载体上。然后将浸渍的载体干燥并任选煅烧。然而,还可以将钨从钨盐溶液沉淀出来,优选使用碳酸钠,从而沉淀到以在含水悬浮液中的粉末形式存在的二氧化钛上。将沉淀的固体洗涤、干燥、任选煅烧并成型。此外,可以将挥发性钨化合物,例如乙酰丙酮酸钨或羰基钨转化成气相并以本身已知的方式—称为化学气相淀积—施用于载体上。

[0042] 其他优选的载体材料是氧化锆、碳化硅和碳。碳(活性炭)尤其具有的优点是低升重量(liter weight)以及同时具有高表面积和对酸的化学耐性。碳载体在使用前可以用例如空气或硝酸氧化性预处理;同样合适的是用强酸如硫酸、盐酸或磷酸处理。预处理通常导致更高的催化活性。

[0043] 如此得到的负载催化剂可以以所有已知的成品形式存在。实例是挤出物、片剂或颗粒。在使用之前,通过用含氢气体,优选在大于 100°C 的温度下处理而还原钨催化剂前体。在用于本发明方法之前,优选将催化剂在 $0-50^\circ\text{C}$ 的温度下,优选在室温下用含氧混合物,优选空气/氮气混合物钝化。还可以将该催化剂以氧化物形式安装到氢化反应器中并在反应条件下将其还原。

[0044] 按照本发明特别优选的催化剂具有的钨含量基于由催化活性金属和载体构成的催化剂总重量为 0.01-10 重量%,优选 0.1-6 重量%。本发明催化剂可以具有的硫含量基于该催化剂的总重量为 0.01-1 重量%,其中硫由库仑法测定。

[0045] 钨表面积为 $1-20\text{m}^2/\text{g}$,优选 $5-15\text{m}^2/\text{g}$,且 BET 表面积(根据 DIN 66131 测定)为 $5-500\text{m}^2/\text{g}$,优选 $50-200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0046] 本发明催化剂具有的孔体积为 $0.1-100\text{ml}/\text{g}$ 。此外,该催化剂的特征在于切割硬度为 1-100N。

[0047] 氢化催化剂可以悬浮于反应混合物中。它们优选以固定床形式设置在氢化反应器中。氢化可以分批或优选连续进行。反应混合物可以以液相模式或喷淋模式在催化剂上通过。

[0048] 氢化可以在单一反应器中或在两个串联连接的反应器中进行。当使用两个反应器时,这两个反应器可以包含相同催化剂或两种不同催化剂。这两个反应器可以在氢化温度和氢气分压上不同。

[0049] 额外可能的是在填充有单一催化剂的单一反应器中以使反应器中的氢化温度在所需温度范围内升高的方式进行氢化。氢化的温度范围为 50–200℃,优选 70–180℃,更优选 90–160℃。

[0050] 反应压力 – 基本由氢气产生 – 为 1–100 绝对毫巴,优选 3–50 巴,更优选 5–35 巴。

[0051] 所用氢气可以是纯氢气,但对于甚至优选的工业目的也可以完全或至少部分来自另一氢化的废气,例如将酯氢化成 1,6- 己二醇的废气用于氢化。

[0052] 氢气基于待氢化组分的摩尔过量为 1–5000mol%,优选 10–3000mol%,更优选 50–1000mol%。

[0053] 二羧酸溶液 (DCS) 通常为水含量为 20–80 重量%的水溶液。因为酯化反应为其中形成水的平衡反应,因此尤其在例如用甲醇酯化的情况下可行的是反应之前除去存在的水,尤其当在酯化反应过程中不能除去水,例如共沸除去时。在步骤 b) 中的脱水 (工段 2) 例如可以用膜系统进行,或者优选借助其中在 10–250℃,优选 20–200℃,更优选 30–200℃ 和 1–1500 毫巴,更优选 5–1100 毫巴,最优选 20–1000 毫巴的压力下经由顶部除去水且经由底部除去高级单羧酸、二羧酸和 1,4- 环己二醇的蒸馏设备进行。优选选择底部温度以使得底部产物可以以液体形式排出。塔底的水含量可以为 0.01–10 重量%,优选 0.01–5 重量%,更优选 0.01–1 重量%。

[0054] 可以以使得水以无酸形式获得的方式除去水,或者可以用水蒸出大部分存在于 DCS 中的低级单羧酸 – 若仍存在的话则主要为甲酸,优选 60–95 重量%存在于进料中的酸,如甲酸和乙酸,以使得它们不在酯化中结合任何酯化醇。与水一起还可以除去其他组分,例如环己醇、任何仍存在的环己酮。这些可以例如通过相分离而与水分离并且可以作为有价值产物释放到例如环己醇 / 环己酮回收中。

[0055] 将具有 1–10 个碳原子的醇 ROH 加入来自工段 2 的羧酸料流中。可以使用甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇,或这些醇的混合物,但一方面优选甲醇,或者另一方面优选 C₄ 和更高级醇,尤其是具有 4–8 个碳原子的醇,优选正丁醇或异丁醇或正戊醇或异戊醇。醇与羧酸料流的混合比 (质量比) 可以为 0.1–30,优选 0.2–20,更优选 0.5–10。

[0056] 该混合物作为熔体或溶液送入工段 3 的反应器中,在其中用醇将羧酸酯化。酯化反应可以在 50–400℃,优选 70–300℃,更优选 90–200℃ 下进行。可以施加外部压力,但优选在反应体系的自生压力下进行酯化。所用酯化设备可以是搅拌釜或流动管,或者可以使用各设备中的多个。酯化所需停留时间为 0.3–10 小时,优选 0.5–5 小时。酯化反应可以在不加入催化剂下进行,但优选加入催化剂以提高反应速率。这可以是均相溶解的催化剂或固体催化剂。均相催化剂的实例包括硫酸、磷酸、盐酸、磺酸如对甲苯磺酸、杂多酸如钨磷酸,或路易斯酸如铝、钒、钛和硼化合物。优选无机酸,尤其是硫酸。均相催化剂与羧酸熔体的重量比通常为 0.0001–0.5,优选 0.001–0.3。

[0057] 合适的固体催化剂为酸性或超强酸性材料,例如酸性和超强酸性金属氧化物如 SiO₂、Al₂O₃、SnO₂、ZrO₂、层状硅酸盐或沸石,它们全部可以用无机酸如硫酸根或磷酸根掺杂以增强酸,或者具有磺酸或羧酸基团的有机离子交换剂。固体催化剂可以以固定床形式排

列或可以用作悬浮液。

[0058] 在该反应中形成的水适当的是连续除去,例如借助膜或蒸馏。

[0059] 羧酸熔体中存在的游离羧基的转化完全程度由反应后测量的酸值 (mgKOH/g) 确定。减去任何作为催化剂加入的酸,该值为 0.01-50mgKOH/g,优选 0.1-10mg KOH/g。不是该体系中存在的所有羧基需要作为所用醇的酯存在,而是其一部分可以以具有羟基己酸的 OH 端基的二聚或低聚酯形式存在。

[0060] 将酯化混合物供入工段 4 中,其为膜系统或优选蒸馏塔。当将溶解的酸用作酯化反应的催化剂时,将该酯化混合物适当用碱中和,此时每催化剂的酸当量加入 1-1.5 碱当量。所用碱通常为碱金属或碱土金属氧化物、碳酸盐、氢氧化物或醇盐,或者胺本身或溶于酯化醇中的胺。同样可以使用离子交换剂,其优选可以通过再生而反复使用。

[0061] 当将塔用于工段 4 中时,该塔的进料优选位于顶部料流和底部料流之间。过量的酯化醇 ROH、水以及甲酸、乙酸和丙酸的对应酯在 1-1500 毫巴,优选 20-1000 毫巴,更优选 40-800 毫巴的压力和 0-150℃,优选 15-90℃,尤其是 25-75℃ 的温度下经由顶部除去。该料流可以燃烧或者优选在工段 12 中进一步后处理。

[0062] 所得底部料流为主要由所用醇 ROH 与二羧酸如己二酸和戊二酸、羟基羧酸如 6-羟基己酸和 5-羟基戊酸的酯以及低聚体和游离或酯化的 1,4-环己二醇构成的酯混合物。可行的是在该酯混合物中允许各自为至多 4 重量%的残留含量的水和 / 或醇 ROH。底部温度为 70-250℃,优选 80-220℃,更优选 100-190℃。

[0063] 将来自工段步骤 4 的已经基本除去水和酯化醇 ROH 的料流供入工段 5 中。这为其中进料位于低沸点组分和高沸点组分之间的蒸馏塔。该塔在 10-300℃,优选 20-270℃,更优选 30-250℃ 的温度和 1-1000 毫巴,优选 5-500 毫巴,更优选 10-200 毫巴的压力下操作。

[0064] 顶部馏分主要由残留水和残留醇 ROH,醇 ROH 与单羧酸,主要是 C₃-C₆ 单羧酸的酯,与羟基羧酸如 6-羟基己酸、5-羟基戊酸的酯,以及尤其是与二羧酸如己二酸、戊二酸和琥珀酸的二酯及 1,2-环己二醇、己内酯和戊内酯构成。

[0065] 所述组分可以经由顶部一起除去或者在另一优选实施方案中,可以在步骤 5 的塔中分离成主要包含残留水和残留醇以及具有 3-5 个碳原子的上述成分的顶部料流,以及主要包含 C₆ 酯的上述成分的侧料流。然后将包含 C₆ 酸的酯的料流作为整个顶部料流或作为侧料流根据要制备多少己内酯 - 在极限条件下不制备己内酯 - 而全部送入氢化 (工段 6) 中,但按照本发明部分或作为全部料流供入工段 13 中。

[0066] 来自工段 4 的料流的高沸点组分 - 主要由 1,4-环己二醇或其酯、二聚或低聚酯和 DCS 的成分 (它们中的一些是聚合的且尚未详细定义) 构成 - 经由工段 5 的塔的汽提段除去。这些可以一起获得或者以使得主要经由该塔的侧料流在汽提段中除去 1,4-环己二醇并经由底部除去其余部分的方式获得。如此得到的 1,4-环己二醇例如可以用作活性成分的原料。含或不含 1,4-环己二醇的高沸点组分可以焚烧或者在优选实施方案中送入工段 9 中的所谓酯交换中。

[0067] 工段 4 和 5 尤其当仅加工较小量时可以合并。为此,例如可以在分批操作的分馏中获得 C₆ 酯料流,此时也没有 1,4-环己二醇进入输送到氢化的料流中。

[0068] 氢化在气相或液相中以催化方式进行。有用的催化剂原则上包括所有适合羰基氢化的均相和非均相催化剂,如金属、金属氧化物、金属化合物或其混合物。均相催化剂的实

例描述于 H. Kropf, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有机化学方法], 第 IV/1c 卷, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1980, 第 45-67 页中, 而非均相催化剂的实例描述于 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 IV/1c 卷, 第 16-26 页中。

[0069] 优选使用包含元素周期表第 I 和 VI-VIII 过渡族的一种或多种元素, 优选铜、铬、钼、锰、铈、钨、钴、镍和钨, 更优选铜、钴或铈的催化剂。

[0070] 催化剂可以仅由活性组分组成, 或者活性组分可以施加于载体上。合适的载体材料例如为 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 BaO 或 MgO 或其混合物。

[0071] 特别优选如 EP 0552463 中所述催化剂。这些为以氧化物形式具有如下组成的催化剂:

[0072] $\text{Cu}_a\text{Al}_b\text{Zr}_c\text{Mn}_d\text{O}_x$

[0073] 其中 $a > 0$, $b > 0$, $c \geq 0$, $d > 0$, $a > b/2$, $b > a/4$, $a > c$, $a > d$, 以及 x 表示为提供电中性而被每个式单元要求的氧离子数目。这些催化剂例如可以根据 EP 0552463 的说明书通过由以其盐形式包含对应金属离子的溶液沉淀微溶性化合物而制备。合适的盐例如为卤化物、硫酸盐和硝酸盐。合适的沉淀剂是所有导致形成该类不溶性中间体的试剂, 该中间体可以通过热处理而转化成氧化物。特别合适的中间体是氢氧化物和碳酸盐或碳酸氢盐, 因此特别优选的所用沉淀剂是碱金属碳酸盐或碳酸铵。催化剂制备的重要特征是在 500-1000°C 的温度下热处理中间体。催化剂的 BET 表面积为 10-150 m²/g。

[0074] 其他优选的氢化催化剂除了 Cu 外还包含钨和铝氧化物。它们例如描述于 DE-A 10313702 中。

[0075] 优选使用以固定床形式排列或作为悬浮液使用的非均相催化剂。当氢化在气相中于以固定床形式排列的催化剂上进行时, 通常在 1-100 巴, 优选 15-70 巴的压力下使用 150-300°C 的温度。合适的是至少使用作为氢化试剂和载气的足量氢气以使得反应物、中间体和产物在反应过程中决不变成液体。优选循环过量氢气, 此时可以将少部分作为废气排出而除去惰性物, 例如甲烷。可以使用一个反应器或多个串联连接的反应器。

[0076] 当氢化使用固定床或悬浮催化剂在液相中进行时, 通常在 100-350 °C, 优选 120-300°C 的温度和 30-350 巴, 优选 40-300 巴的压力下进行。

[0077] 氢化可以在一个反应器或多个串联连接的反应器中进行。在液相中于固定床上进行的氢化可以以喷淋模式或液相模式进行。在优选实施方案中, 使用多个反应器, 此时在第一反应器中氢化主要部分的酯且该第一反应器优选以液体循环操作而除去热, 而下游反应器优选无循环操作以完成转化。尤其在喷淋模式中无需循环气。

[0078] 氢化可以分批进行, 优选连续进行。

[0079] 氢化输出物主要由 1,6-己二醇和醇 ROH 构成。若使用工段 5 的全部低沸点料流, 则其他成分尤其是 1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-环己二醇和少量具有 1-6 个碳原子的一元醇, 任选还有醚和水。

[0080] 在工段 7, 例如膜系统或蒸馏塔中将氢化输出物分离成额外包含大部分其他低沸点组分的醇 ROH 以及除了 1,5-戊二醇和 1,2-环己二醇外主要包含 1,6-己二醇的料流。在 10-1500 毫巴, 优选 30-1200 毫巴, 更优选 50-1000 毫巴的压力下产生 0-120 °C, 优选 20-100 °C, 更优选 30-90 °C 的顶部温度和 100-270 °C, 优选 140-260 °C, 更优选 160-250 °C 的底部温度。低沸点料流可以直接返回工段 3 的酯化中或者送入工段 9 或工段 12 中。

[0081] 包含 1,6- 己二醇的料流在工段 8 中于塔中提纯。在该提纯中,1,5- 戊二醇、1,2- 环己二醇和存在的任何其他低沸物经由顶部除去。若 1,2- 环己二醇和 / 或 1,5- 戊二醇要作为额外的有价值产物获得,则可以在另一塔中将它们分离。任何存在的高沸物经由底部排出。由该塔的侧料流取出纯度为至少 99.5%,优选至少 99.7%,更优选大于 99.9% 的 1,6- 己二醇。在 1-1000 毫巴,优选 5-800 毫巴,更优选 20-500 毫巴的压力下产生 50-200℃,优选 60-150℃ 的顶部温度和 130-270℃,优选 150-250℃ 的底部温度。

[0082] 若仅要制备少量 1,6- 己二醇,则也可以在分批分馏中合并工段 7 和 8。

[0083] 为了以非常具有经济活力的方式操作本发明方法,可行的是回收酯化醇 ROH 并将其反复用于酯化。为此,可以在工段 12 中后处理来自工段 4 和 / 或 7 的主要包含醇 ROH 的料流。为此,有利的是使用其中经由顶部从在侧流中得到的醇 ROH 中除去沸点低于醇 ROH 的组分且经由底部除去水和沸点高于醇 ROH 的组分的塔。该塔合适的话在 500-5000 毫巴,优选 800-3000 毫巴下操作。

[0084] 在本发明方法的另一优选实施方案中,后处理来自工段 5 的高沸点料流以提高有价值产物基于所用 DCS 的总收率。为此,在工段 9 中使一定比例的己二酸或羟基己酸的二聚和低聚酯与进一步量的醇 ROH,优选甲醇在催化剂存在下反应。醇 ROH 与来自工段 5 的底部料流的重量比为 0.1-20,优选 0.5-10,更优选 1-5。合适的催化剂原则上是已经对工段 3 中的酯化所述的那些。然而,优选使用路易斯酸或路易斯碱。其实例是铝、锡、锑、锆或钛的化合物或配合物,如乙酰丙酮酸锆或钛酸四烷基酯如钛酸四异丙酯,它们以 1-10000ppm,优选 50-6000ppm,更优选 100-4000ppm 的浓度使用。特别优选钛化合物。

[0085] 酯交换可以在一个反应器或多个反应器中、在串联连接的搅拌釜或管式反应器中在 100-300℃,优选 120-270℃,更优选 140-240℃ 的温度和产生的自生压力下分批或连续进行。所需停留时间为 0.5-10 小时,优选 1-4 小时。

[0086] 在用甲醇酯化的情况下,来自工段 9 的该料流例如可以送回工段 4 中。为了防止积累,尤其是 1,4- 环己二醇的积累,此时必须分批或连续排出来自工段 5 的高沸物的子流。另一方案是不将来自工段 9 的料流再循环到工段 4 中,而是类似于工段 4 将其在工段 10 中分离成主要为醇 ROH- 随后可以将该醇 ROH 送回工段 3、9 或 12 中 - 以及包含酯的料流。

[0087] 该酯料流原则上(条件是防止 1,4- 环己二醇的积累)可以再循环到工段 5,或者优选在另一工段 11 中分离成 C_6 酸的酯以及以较不显著的量一方面分离成 C_5 酸的酯 - 供入工段 5 或直接供入工段 6- 和另一方面分离成包含 1,4- 环己二醇的高沸物,然后排出高沸物。

[0088] 为了制备己内酯,使用来自工段 5 的主要包含 C_6 酸的酯的料流。为此,将该料流在工段 13- 蒸馏塔中分离成经由顶部的主要包含己二酸二酯且包含存在的 1,2- 环己二醇的料流和经由底部的主要包含 6- 羟基己酸酯且不包含任何 1,2- 环己二醇的料流。该塔在 1-500 毫巴,优选 5-350 毫巴,更优选 10-200 毫巴的压力和 80-250℃,优选 100-200℃,更优选 110-180℃ 的底部温度下操作。相应地产生顶部温度。

[0089] 己内酯的高纯度和高收率的重要特征是从羟基己酸酯中除去 1,2- 环己二醇,因为这些组分相互形成共沸物。

[0090] 为了降低分离复杂性,可能有利的是也在步骤 13 中与己二酸二酯一起除去一些羟基己酸酯。羟基己酸酯含量有利地为 0.2-15 重量%。根据酯的醇组分,经由顶部(例如

甲基酯)或经由底部(例如丁基酯)与己二酸二酯一起除去该比例的羟基己酸酯。

[0091] 在工段 14 中以本身已知的方式,例如以气相或液相将来自工段 13 的包含 6- 羟基己酸酯的底部料流转化成醇和己内酯。优选液相。

[0092] 该反应在没有催化剂或优选在催化剂存在下进行。合适的催化剂是可以以均相溶解形式或非均相形式存在的酸性或碱性催化剂。实例是碱金属和碱土金属氢氧化物、氧化物、碳酸盐、醇盐或羧酸盐,酸如硫酸或磷酸,有机酸如磺酸或单羧酸或二羧酸,或上述酸、路易斯酸或路易斯碱,优选与元素周期表主族 III 和 IV 或过渡族 I-VIII 的盐。

[0093] 优选使用也用于工段 9 中的相同催化剂,因为工段 14 的高沸点排出料流包含低聚羟基己酸单元,其可以有利地经由工段 9 再利用。当使用非均相催化剂时,催化剂时空间速度通常为 0.05-5kg 反应区 /1 催化剂·小时。在均相催化剂的情况下。优选将该催化剂加入反应物料流中。该浓度通常为 10-10000ppm,优选 50-5000ppm,更优选 100-1000ppm。该反应通常在 150-400℃,优选 180-350℃,更优选 190-280℃和 1-1020 毫巴,优选 5-500 毫巴,更优选 10-200 毫巴的压力下进行。

[0094] 在某些情况下,有利的是在高沸点一元醇、二元醇或多元醇,例如癸醇、十一烷醇、十三烷醇、十五烷醇、十八烷醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,4- 环己二醇、丁基乙基丙二醇、新戊二醇、三甘醇、四甘醇、三羟甲基丙烷或甘油存在下进行环化反应。

[0095] 首先将这些高沸点醇或多元醇以至多 5 重量%的浓度加料和 / 或加入反应混合物中或者分开计量加入,例如在每种情况下以 1-20000ppm,优选 10-4000ppm,更优选 50-2000ppm 的浓度。

[0096] 当在液相中进行环化时,反应产物,主要是酯化醇 ROH 和己内酯,以气态形式从反应混合物中取出。与反应容器相连的塔是有利的,其中尚未转化的反应物可以保留在反应体系内,并且醇和己内酯经由顶部取出。产物料流可以以进行分凝的方式冷凝,即首先主要是己内酯,然后是酯化醇。应理解的是还可以经由顶部仅获得醇,而己内酯以侧流获得。醇料流可以有利地再循环到工段 3、9 或 12 中。环化的底部产物可以供入工段 9 中。

[0097] 反应容器的进料可以不预热。当使用均相催化剂时,有利的是直接将反应物料流引入环化底部料流中。此时催化剂可以在实际反应之前加入进料中,或者可以直接加入反应容器中。

[0098] 然而,更有利的是预热该进料,尤其当催化剂已经溶解并且使用与 C₁-C₅ 醇组分的羟基己酸酯时。预热温度为 100-300℃,优选 130-270℃,更优选 150-250℃。在这些温度下,羟基己酸酯已经部分反应而得到醇、己内酯和二聚或低聚羟基己酸酯。这具有的效果是仅有一些羟基己酸酯在其进入热反应容器中时可以立即由反应底部料流蒸出。以此方式可以节省塔盘。

[0099] 另一有利选择在于在己内酯的后处理之前获得主要部分的酯醇,尤其当该醇如甲醇具有低沸点且因此很难冷凝时。为此,在上述催化剂存在下预热羟基己酸甲酯,在此过程中蒸除释放的醇。这有利地在 100-1100 毫巴下进行,在该压力范围下酯醇易于冷凝。该程序在上述高沸点醇存在下也是可能的。

[0100] 工段 14 的己内酯产物料流在工段 15 中进一步后处理。这可以包括一个或多个塔。当使用一个塔时,任何仍存在的酯化醇和其他 C₁-C₅ 低沸物经由顶部除去,纯己内酯经由侧流取出且任何尚未转化的羟基己酸酯经由底部取出并再循环。

[0101] 当在工段 15 中在第一塔中经由顶部除去所述低沸物,经由底部获得己内酯和其他高沸物并将其供入在其中顶部排出己内酯的第二塔时获得高纯度己内酯。当要获得的己内酯料流仅为较小量时,可以通过分批分馏而用一个塔获得己内酯。

[0102] 蒸馏在 70-250℃,优选 90-230℃,更优选 100-210℃的底部温度和 1-500 毫巴,优选 5-200 毫巴,更优选 10-150 毫巴的压力下进行。

[0103] 在本发明方法中,可以在大于 99%的纯度下获得各自的收率大于 95%的 1,6-己二醇和己内酯。

[0104] 该方法参考下列实施例详细说明,但并不因此以任何方式限制。有关料流组成的数值按通过气相色谱法测定的重量%计。

[0105] 实施例 1(无 DCS 氢化的对比例)

[0106] 工段 2(脱水):

[0107] 将 0.1kg 二羧酸溶液/h(己二酸、6-羟基己酸、6-氧代己酸、1,4-环己二醇、4-羟基环己酮、戊二酸、5-羟基戊酸、甲酸、水)在蒸馏设备(具有外部油加热回路的三塔盘泡罩塔盘塔,油温 150℃,塔盘体积各自约 25ml,经由泡罩塔盘进料)中连续蒸馏,该蒸馏设备具有含无规填料的附加塔(约 4 块理论塔板,在顶部无回流)。所得顶部产物为 0.045kg,其中甲酸在水中的含量为约 3%。底部料流(5.5kg)中水含量为约 0.4%。

[0108] 工段 3(酯化):

[0109] 使 5.5kg 来自工段 1 的底部料流与 8.3kg 甲醇和 14g 硫酸反应。输出物的酸值减去硫酸为约 10mg KOH/g。

[0110] 工段 4:

[0111] 在塔中蒸馏来自工段 2 的酯化料流(1015 毫巴,顶部温度 65℃,底部温度至多 125℃)。经由顶部取出 7.0kg。所得底部产物为 6.8kg。工段 5(1,4-环己二醇取出):

[0112] 在具有无规填料的 50cm 塔中分馏来自工段 3 的底部料流(10 毫巴,顶部温度 75-90℃,底部温度至多 200℃)。在底部料流中发现 1,4-环己二醇。

[0113] 蒸出的低沸物为 0.3kg(尤其是琥珀酸二甲酯、戊酸甲酯、己酸甲酯、1,2-环己二醇、戊内酯、5-羟基戊酸甲酯、戊二酸二甲酯);作为主要包含己二酸二甲酯和 6-羟基己酸甲酯的馏分,得到 4.6kg,其也包含 2-5%戊二酸二甲酯和 5-羟基戊酸甲酯,0.2-1%戊内酯、己内酯、6,6-二甲氧基己酸甲酯和 4-羟基环己酮。

[0114] 工段 6(子流氢化):

[0115] 在 25ml 反应器中将 2.7kg 来自工段 5 的 C₆ 酯混合物在催化剂上连续氢化(催化剂:70 重量% CuO,25 重量% ZnO,5 重量% Al₂O₃,已经事先在氢气流中于 180℃下活化,氢化条件:进料 20g/h,无循环,220 巴,220℃)。酯转化率为 99.5%;1,6-己二醇选择性大于 99%。

[0116] 工段 7 和 8(己二醇提纯):

[0117] 分馏 2.5kg 来自工段 6 的氢化输出物(具有带有无规填料的 70cm 附加塔的蒸馏釜,回流比为 2)。在 1013 毫巴下蒸出 0.5kg 甲醇,并在施加真空(20 毫巴)后主要蒸出 1,2-环己二醇和 1,5-戊二醇。然后以 99.6%的纯度蒸出 1,6-己二醇(沸点 146℃)。除了定量上非显著组分外,在己二醇中发现约 0.2% 1,4-环己二醇,约 0.02% 6-甲氧基己-1-醇和 0.1% 6,6-二甲氧基己-1-醇。

[0118] 工段 13(由 6-羟基己酸酯分离己二酸酯)：

[0119] 在具有附加塔(50cm,5mm V2A 金属环无规填料)和分馏头(refluxdivider)的 3L 蒸馏釜中,在 10 毫巴下由 2.0kg 来自工段 4 的酯混合物主要蒸出己二酸二甲酯(回流比 5,顶部温度至多 100℃,底部温度至多 120℃)。在底部料流中,残留 0.5kg 羟基己酸甲酯(82%,剩余部分主要为二聚羟基己酸甲酯,无己二酸二甲酯)。

[0120] 工段 14(环化)：

[0121] 在具有外部加热和带有分馏头的附加塔(70cm,5mm V2A 金属环无规填料)的 250ml 蒸馏釜中首先加入 10g 加有 3000ppm 钛酸四异丙酯的 1,6-己二醇,在 40 毫巴下加热到 200℃,并供入 35ml/h 来自工段 13 的底部产物,其中已经加有 1000ppm 钛酸四异丙酯和 200ppm 1,6-己二醇。在 123-124℃的顶部温度和回流比为 4 下,主要在 25℃下冷凝己内酯,并在 -78℃下冷凝甲醇。

[0122] 工段 15(己内酯提纯)：

[0123] 在具有附加塔(70cm,5mm V2A 金属环无规填料)和分馏头(回流比为 4)的 250ml 蒸馏釜中,将由工段 13 得到的己内酯在 40 毫巴下分馏。在基本除去戊内酯(沸点 90-110℃)之后,以 99.9%的纯度(GC 面积%)得到己内酯(沸点 131℃)。

[0124] 实施例 2(发明实施例)：

[0125] 工段 1(DCS 氢化)：

[0126] 在管式反应器(长度 1m,容量 100ml)中于 120℃和 20 巴氢气压力以及 25 标准升氢气/小时下在 100ml Ru(5%)/二氧化钛催化剂上氢化 0.1kg/h 二羧酸溶液。氢化进行 500 小时,氢化输出物组成基本不变。氢化之后的 1,6-己二醇含量与氢化之前相比高不到 0.1%。

[0127] 工段 2(脱水)：

[0128] 将 0.1kg/h 来自工段 1 的二羧酸溶液(己二酸、6-羟基己酸、1,4-环己二醇、戊二酸、5-羟基戊酸、甲酸、水)在蒸馏设备(具有外部油加热回路的三塔盘泡罩塔盘塔,油温 150℃,塔盘体积各自约 25ml,经由泡罩塔盘进料)中连续蒸馏,该蒸馏设备具有含无规填料的附加塔(约 4 块理论塔板,在顶部无回流)。所得顶部产物为 0.04kg,其中甲酸在水中的含量为约 0.2%。底部料流(5.5kg)中水含量为约 0.4%。

[0129] 该对比比例和发明实施例之间的对比表明甲酸量显著更小,结果得到与现有技术已知的相比更纯的终产物(见工段 7/8)。

[0130] 工段 3(酯化)：

[0131] 使 5.5kg 来自工段 1 的底部料流与 8.3kg 甲醇和 14g 硫酸反应。输出物的酸值减去硫酸为约 10mg KOH/g。

[0132] 工段 4：

[0133] 在塔中蒸馏来自工段 2 的酯化料流(1015 毫巴,顶部温度 65℃,底部温度至多 125℃)。经由顶部取出 7.0kg。所得底部产物为 6.8kg。工段 5(1,4-环己二醇取出)：

[0134] 在具有无规填料的 50cm 塔中分馏来自工段 3 的底部料流(10 毫巴,顶部温度 75-90℃,底部温度至多 200℃)。在底部料流中发现 1,4-环己二醇。

[0135] 蒸出的低沸物为 0.3kg(尤其是琥珀酸二甲酯、戊酸甲酯、己酸甲酯、1,2-环己二醇、戊内酯、5-羟基戊酸甲酯、戊二酸二甲酯);作为主要包含己二酸二甲酯和 6-羟基己酸

甲酯的馏分,得到 5.5kg,其也包含 2-5%戊二酸二甲酯和 5-羟基戊酸甲酯,0.2-1%戊内酯和己内酯。

[0136] 工段 6(子流氢化):

[0137] 在 25ml 反应器中将 3kg 来自工段 5 的 C₆ 酯混合物在催化剂上连续氢化(催化剂: 70 重量% CuO, 25 重量% ZnO, 5 重量% Al₂O₃, 已经事先在氢气流中于 180℃ 下活化, 氢化条件: 进料 20g/h, 无循环, 220 巴, 220℃)。酯转化率为 99.5%; 1,6-己二醇选择性大于 99%。

[0138] 工段 7 和 8(己二醇提纯):

[0139] 分馏 2.9kg 来自工段 6 的氢化输出物(具有带有无规填料的 70cm 附加塔的蒸馏釜, 回流比为 2)。在 1013 毫巴下蒸出 0.6kg 甲醇, 并在施加真空(20 毫巴)后主要蒸出 1,2-环己二醇和 1,5-戊二醇。然后以 99.93% 的纯度蒸出 1,6-己二醇(沸点 146℃)。除了定量上非显著组分外, 在己二醇中发现仅约 0.01% 1,4-环己二醇。没有发现 6-甲氧基己-1-醇和 6,6-二甲氧基己-1-醇。

[0140] 工段 13(由 6-羟基己酸酯分离己二酸酯):

[0141] 在具有附加塔(50cm, 5mm V2A 金属环无规填料)和分馏头的 3L 蒸馏釜中, 在 10 毫巴下由 2.5kg 来自工段 4 的酯混合物主要蒸出己二酸二甲酯(回流比 5, 顶部温度至多 100℃, 底部温度至多 120℃)。在底部料流中, 残留 0.5kg 羟基己酸甲酯(82%, 剩余部分主要为二聚羟基己酸甲酯, 无己二酸二甲酯)。

[0142] 工段 14(环化):

[0143] 在具有外部加热和带有分馏头的附加塔(70cm, 5mm V2A 金属环无规填料)的 250ml 蒸馏釜中首先加入 10g 加有 3000ppm 钛酸四异丙酯的 1,6-己二醇, 在 40 毫巴下加热到 200℃, 并供入 35ml/h 来自工段 13 的底部产物, 其中已经加有 1000ppm 钛酸四异丙酯和 200ppm 1,6-己二醇。在 123-124℃ 的顶部温度和回流比为 4 下, 主要在 25℃ 下冷凝己内酯, 并在 -78℃ 下冷凝甲醇。

[0144] 工段 15(己内酯提纯):

[0145] 在具有附加塔(70cm, 5mm V2A 金属环无规填料)和分馏头(回流比为 4)的 250ml 蒸馏釜中, 将由工段 13 得到的己内酯在 40 毫巴下分馏。在基本除去戊内酯(沸点 90-110℃)之后, 以 99.9% 的纯度(GC 面积%)得到己内酯(沸点 131℃)。

[0146] 实施例 3:

[0147] 重复实施例 2 工段 1, 不同的是所用催化剂为在活性炭上的 Ru(0.5%)。氢化结果等同于实施例 2。

[0148] 实施例 4:

[0149] 重复实施例 2 工段 1, 不同的是所用催化剂为在活性炭上的 Ni(10%) 以及在 150℃ 和 50 巴下。氢化结果等同于实施例 2。

[0150] 实施例 5:

[0151] 重复实施例 2 工段 1, 不同的是所用催化剂为在活性炭上的 Co(10%) 以及在 120℃ 和 50 巴下。氢化结果等同于实施例 2。

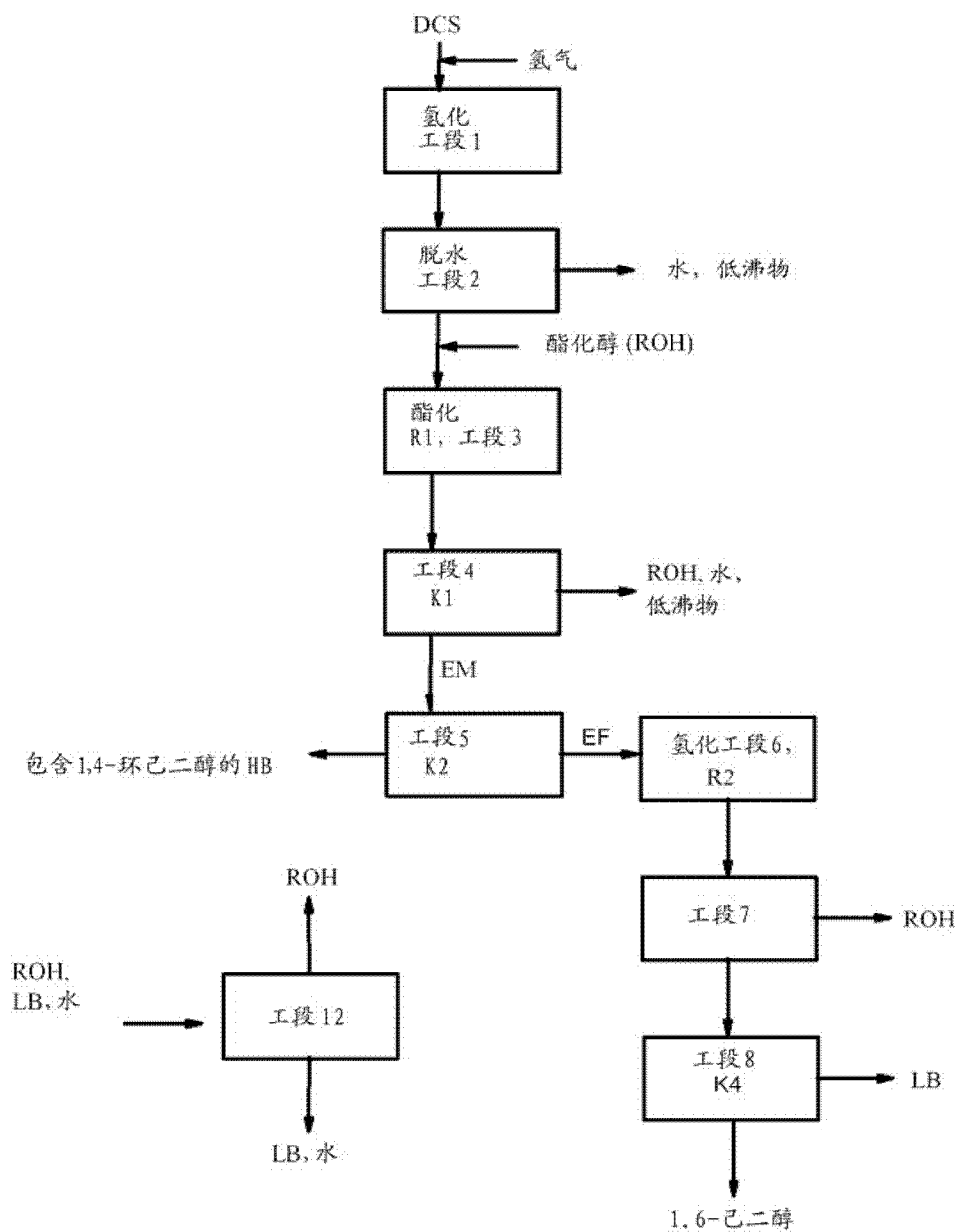


图 1

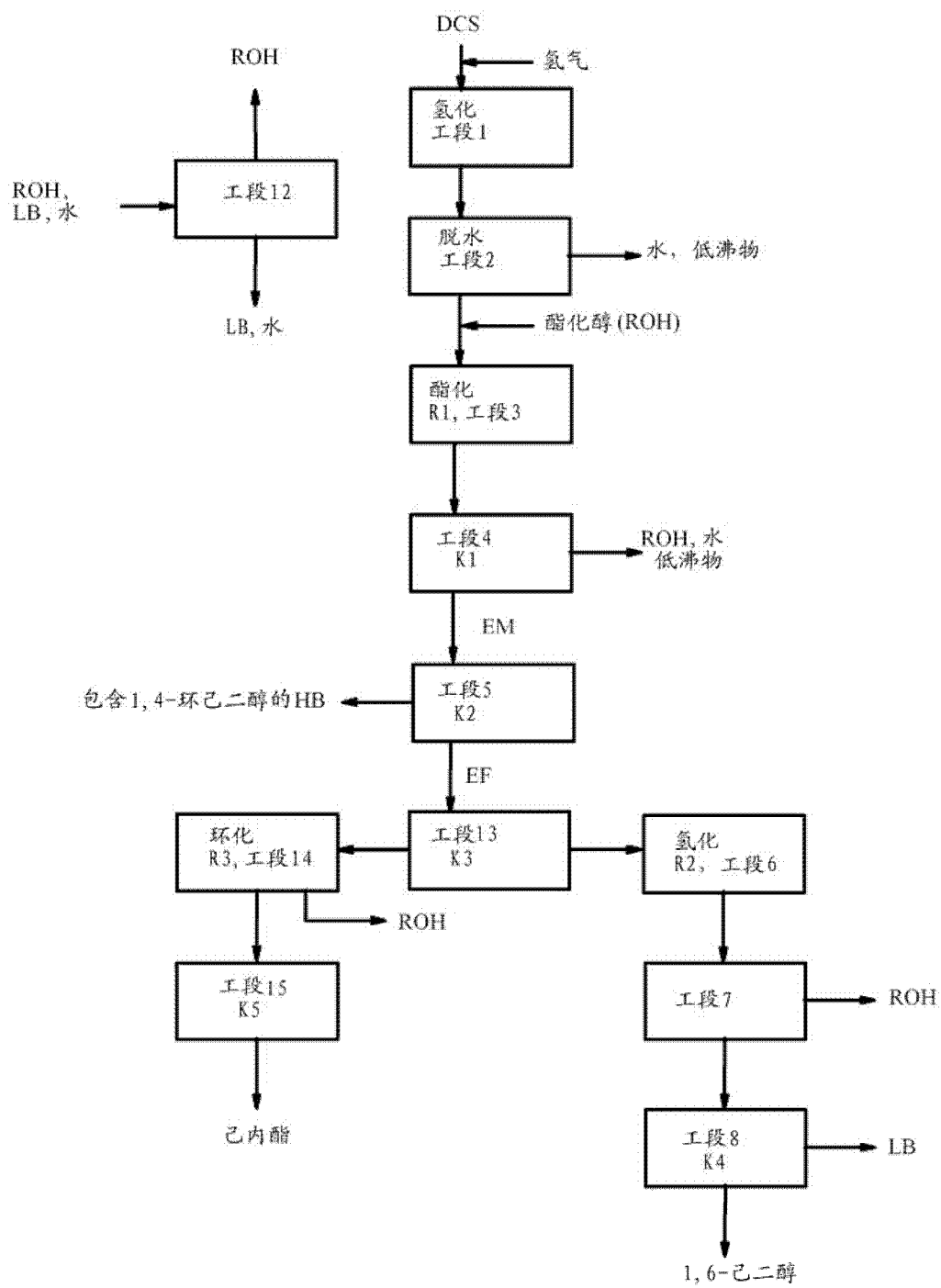


图 2

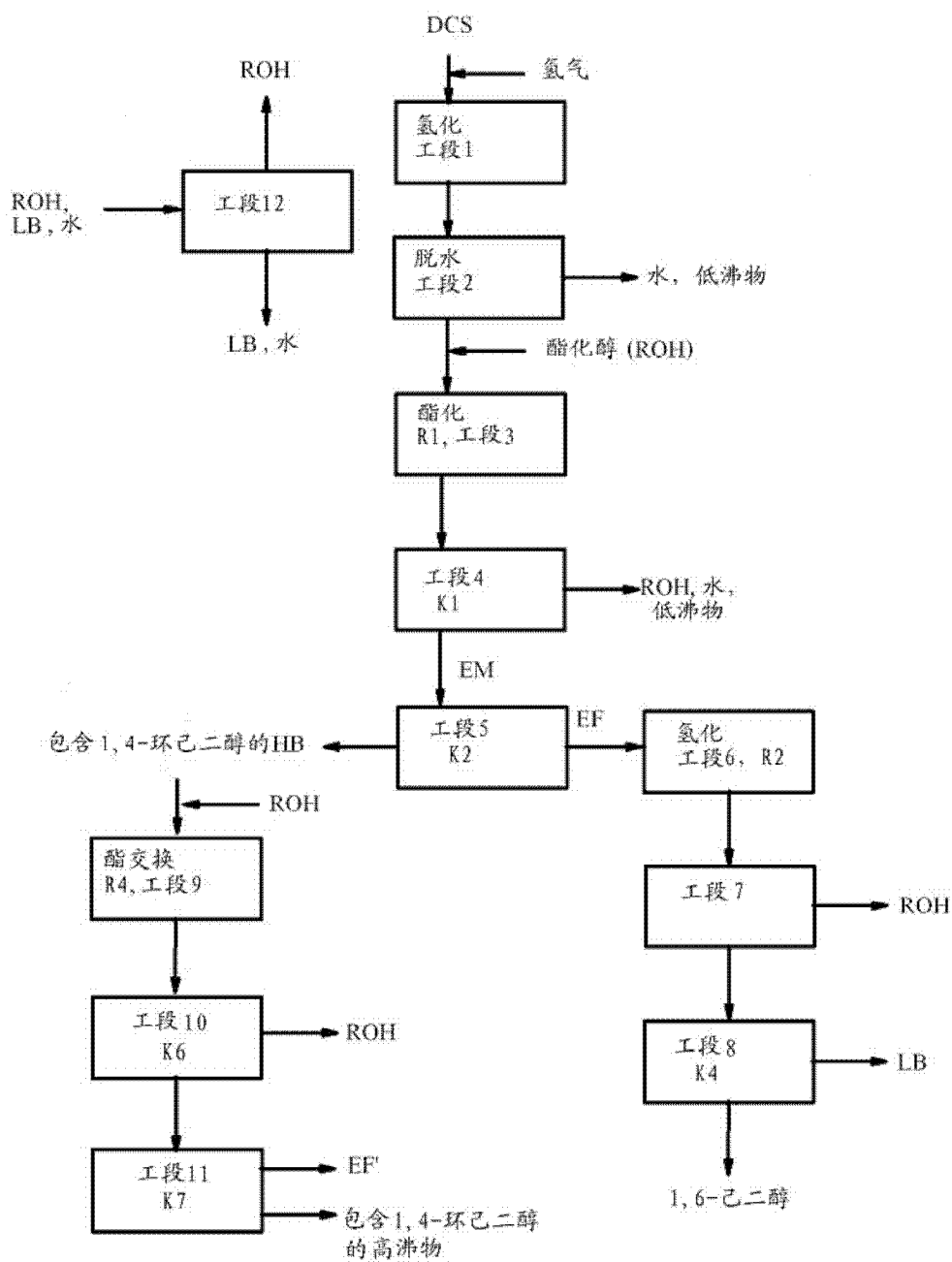


图 3